

Best Available Copy ⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-270925

⑤ Int. Cl.

G 02 F 1/17
G 09 F 9/30

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

7204-2H
6866-5C

④ 公開 昭和62年(1987)11月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑥ 発明の名称 導電性クリップを備えたエレクトロクロミック素子

⑦ 特 願 昭61-115349

⑧ 出 願 昭61(1986)5月20日

⑨ 発 明 者 山 田 昌 幸 東京都品川区西大井1丁目6番3号 日本光学工業株式会社大井製作所内

⑩ 発 明 者 遠 藤 達 雄 東京都品川区西大井1丁目6番3号 日本光学工業株式会社大井製作所内

⑪ 出 願 人 日本光学工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

⑫ 代 理 人 弁理士 渡辺 隆男

明 細 書

1. 発明の名称

導電性クリップを備えたエレクトロクロミック素子

2. 特許請求の範囲

1 少なくとも上部電極、エレクトロクロミック層及び下部電極からなるエレクトロクロミック素子において、

前記上部電極及び下部電極の取出し部にそれぞれ導電性クリップを取り付け、これを介して外部配線を接続することを特徴とするエレクトロクロミック素子。

2 前記導電性クリップが、コの字形の断面を有する略棒状の金属からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック素子。

3 前記金属がバネ性を有する金属からなることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載のエレクトロクロミック素子。

4 前記金属がリン青銅であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載のエレクトロクロミック素子。

5 前記取出し部に取り付けた導電性クリップによって封止用ガラス板の位置決めを行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック素子。

6 前記導電性クリップが、エレクトロクロミック素子の周辺部の遮蔽材を兼用していることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック素子。

7 前記導電性クリップがエレクトロクロミック素子の周辺部の装飾材を兼用していることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、エレクトロクロミック素子の改良に関する。以下、エレクトロクロミックを「EC」

と略称し、EC素子を「ECD」と略称する。

(従来の技術)

電圧を印加すると可逆的に電解酸化または還元反応が起こり可逆的に着色する現象をエレクトロクロミズムと言う。このような現象を示すエレクトロクロミック(以下、ECと略称する)物質を用いて、電圧操作により若消色するEC素子(以下、ECDと略す)を作り、このECDを光変調素子(例えば、防眩ミラー)や7セグメントを利用した数字表示素子に利用しようとする試みは、20年以上前から行われている。例えば、ガラス基板の上に透明電極膜(陰極)、三酸化タングステン薄膜、二酸化ケイ素のような絶縁膜、電極膜(陽極)を順次積層してなるECD(特公昭52-46098参照)が全固体型ECDとして知られている。このECDに電圧を印加すると三酸化タングステン(WO₃)薄膜が青色に着色する。その後、このECDに逆の電圧を印加すると、WO₃薄膜の青色が消えて無色になる。この着色・消色する機構は詳しくは解明されていないが、

WO₃薄膜および絶縁膜(イオン導電層)中に含まれる少量の水分がWO₃の着色・消色を支配していると理解されている。着色の反応式は下記のように推定されている。

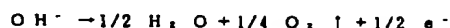
陰極側:



(無色透明)

(青色)

陽極側:



ところで、EC層を直接又は間接的に挟む一対の電極層は、EC層の着色消色を外部にさせるために少なくとも一方は透明でなければならない。特に透過型のECDの場合には両方とも透明でなければならない。透明な電極材料としては、現在のところSnO₂、In₂O₃、ITO(SnO₂とIn₂O₃との混合物)、ZnOなどが知られ

ているが、これらの材料は比較的透明度が悪いために薄くせねばならず、この理由及びその他の理由からECDは基板例えばガラス板やプラスチック板の上に形成するのが普通であり、このようなECDの構造の一例を第4図に示す。

第4図に於いて、(A)は上部透明電極、(B)は下部透明電極、(E)は還元着色性EC層(例えばWO₃)、(D)はイオン導電層、(C)は可逆的電解酸化層又は酸化着色性EC層(例えば酸化又は水酸化イリジウム)をそれぞれ示し、基本的にはこの(A)～(B)の積層構造だけでECDが構成されるが、前述のとおり、これらのECDは基板(S)上に形成される。

(R)はECDの封止材例えばエポキシ樹脂であり、(G)は保護用の封止基板である。

このようなECDの電極(A)、(B)に外部電源を供給するために、各々、取出し(電極)部が必要であり、ここに外部配線(L₁)、(L₂)が、ハンダ付けにより接続されていた。

(発明が解決しようとする問題点)

従来、取出し部は、上部電極及び下部電極と同種の材料及び製法で形成され、そのため真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどの真空薄膜形成技術により形成された(イ)ITOその他の酸化物薄膜、又は(ロ)Auその他の金属薄膜が使用されていた。

しかしながら、(イ)、(ロ)いずれの場合にも取出し部が非常に固いので、ハンダ付けの作業効率が悪いという問題点があるほか、(イ)の場合には、特に電気抵抗が比較的高いので、外部配線を直接ハンダ付けすると、抵抗の低い外部配線と抵抗の高い取出し部とが一点において接触しているため、外部配線から取出し部を通じて電極全体に供給される電荷の供給速度が遅くなり、応答性が悪いか着色・消色ムラが生じるという問題点があり、更に温水浸漬試験に供すると、外部配線が取出し部から剥離するという問題点があった。(ロ)の場合には、温水浸漬試験に供すると、取出し部が基板から剥離するという問題点があった。

従って、本発明の目的は、これらの問題点を解決し、温水浸漬試験に供しても剥離を生ぜず、しかも外部配線から取出し部を通じて電極全体に供給される電荷の供給速度が遅くなく、そのため応答性がよく、著色・消色ムラの生じないECDを提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

このため、本発明のECDでは、取出し部に低抵抗の導電性クリップを取り付け、これに外部配線を接続することにした。

〔作用〕

第5図は、本発明で使用する導電性クリップの一例を示す斜視図であり、このクリップは第6図に示すように断面が略「コ」の字形を有する略U状のものである。

このクリップは、取出し部と接触する断片H₁と、基板を押さえる断片H₂と、両者を接続する連結部H₃とからなる。そして断片H₁と断片H₂で、周辺部表面に取出し部が形成された基板

クリップは、長さに制限はないので、帯状の取出し部に合わせて必要な長さのものをを用いる。そうすれば、取出し部とクリップとの接触面積は、非常に大きなものとなり、両者の間の電気抵抗は少なくなり、またクリップは低抵抗材料で作られるので、外部配線と一点で接続させられても、外部配線から取出し部を通じて電極への電荷の供給はスムーズであり、応答性がよくなり、かつ著色・消色ムラがなくなる。

またクリップは、取出し部を基板に対し常に押さえつけているので、仮に温水浸漬試験に供しても取出し部が基板から剥がれる危険もない。ただ、クリップを取りつけるときに、取出し部を破損する恐れがあるので、取出し部はそれ自身強靱なITOその他の酸化物系電極材料でできていることが好ましい。もっとも、取り付け作業に細心の注意を払えば、破損の恐れは解消される。

クリップの全体の形状は、先にほぼU状と述べたが、ECDの形状に合わせて、長さ方向に湾曲していてもよい。例えばECDが矩形の基板を持

周辺部を挟み込む。従って、挟み込んだ後、クリップが基板から外れないように、断片H₁と断片H₂がしっかりと基板にかみついていることが好ましい。そのため、クリップは、第6図に示すように断片H₁と断片H₂との間が入口付近は狭く、連結部H₃に近づくとつれ広くなる形状を有し、かつバネ性を有する金属でできていることが好ましい。金属はハンダ付けも良好に実施できるので好ましい。好ましいバネ性を有する金属としては、リン青銅が挙げられるが、その外ハガネなども使用される。金属クリップは、少なくとも取出し部との接触面に、比較的軟らかい金属例えばスズ、インジウム、ハンダ、それらの混合物、その他の導電性材料で被覆されていてもよい。そのようなクリップは、取出し部との接触が最高となろう。なぜならば、一般には金属表面は顕微鏡で見た場合微妙な凹凸があり、単に圧接しただけでは取出し部との良好な接触が最高とはならないからである。またリン青銅のクリップにスズめっきすると、耐蝕性が向上する利点もある。

っていても基板が全体に円柱の円周面に沿ってR（アール）を持っている場合や、基板が矩形ではなく円を2本の平行な直線で切り落としたときに得られる第7図に示すごとく形状や第8図に示すごとくテレビ画面の形状を持っている場合には、クリップはそのような基板の周辺部の形状に適合する形状を持つこともある。

ECDが全固体薄膜タイプの場合には、基板を除くECDそれ自身の厚さは、非常に薄く（例えば、0.01mm以下）、それに対してクリップは材料の関係から、一般に0.05～2mmと厚いので、ECDに取りつけた場合、第9図に示すように、ECDに比べ、クリップの断片H₁は厚くなり、従ってECDの表示部と断片H₁との境に段差が生じる。そこで、この段差を利用して封止用ガラスの位置決めを行なうと、位置決め作業が楽に正確にできる。

この位置決め作業を更に楽に正確にするために、第10図に示すようにクリップの断片H₁の先端を垂直に立てて当接片H₄を設けてもよい。クリッ

ブが長さ方向に湾曲している場合には、予め当接片H₁のところどころに楔状のスリット（割り）を入れておくと湾曲させ易い。また、当接片H₁は断片H₁の先端の縁全体に立てなくとも部分的でもよい。

第9図に示すように、封止用ガラスの末端がクリップに当接しており、その間に隙間が存在しないと、取出し部がA₁のような腐食されやすい金属でできているときにも、取出し部は腐食され難い。仮に隙間が存在すると、取出し部をエポキシ樹脂のごとき封止材で封止してあっても封止材を突き抜けてやって来る水分の影響で取出し部は腐食され易い。しかし、封止材を封止用ガラス及びクリップが覆って外界との接触を断つと、取出し部は腐食され難い。従って、電極をA₁のような腐食されやすい金属で形成する場合にも、取出し部又はその周辺部だけをわざわざ腐食に強いITOその他の酸化物系材料に変える必要がなくなり、ECDの製造コストを低下させる。

本発明の特徴である導電性クリップは、エレクトロクロミック素子の周辺部の遮蔽材又は装飾材を兼用していてもよい。特に基板側からECDを見ることになる防眩ミラー（反射光量が電氣的にコントロールもの）の場合には、なるべく表示部の面積を大きくして周辺部を細くすることが美観上好ましいので、兼用することは有利である。

クリップをECDに取りつける時期は、封止前でも後でもよいが、封止前に取り付け、封止用ガラスに封止材を塗布したものをECDと張り合わせ、その上で封止材を硬化させると、封止材が取出し部と断片H₁との間の目に見えない微小な隙間を通じて進入し、基板端面とクリップとの間の比較的大きな隙間を埋める（第11図参照）。そうすると、封止後にクリップを取りつけたため封止材が隙間を埋めないときに比べ、外部の水分の取出し部への進入が封止材のために困難になるので、取出し部が腐食されにくくなる。また、隙間に進入した封止材が基板とクリップを接着することになるのでクリップが基板から外れにくくなる利点も得られる。

クリップがハンド付け可能な材料でできている場合には、外部配線をクリップに接続するとき、ハンド付けすればよいが、クリップが金属でできている場合には、ハンド付けに変えて圧着又は圧締により接続してもよい。

圧着又は圧締の方法としては、金属製のクリップを使用した場合には、例えば①単にクリップ末端（特に断片H₁）と基板との間に刺き出しにした外部配線を挟み込む方法、その変形例としてクリップの長さ方向の途中に穴又は溝又はスリット（割り）を開け、この穴又は溝を通じて刺き出しにした外部配線の先端を差入れて、クリップ（特に断片H₁）と基板との間に挟み込む方法、その変形例としてクリップの長さ方向の途中に2ヶ所の穴又は溝又はスリット（割り）を開け、第1の穴又は溝又はスリット（割り）から刺き出しにした外部配線の先端を差入れて第2の穴又は溝又はスリット（割り）から差し出し、刺き出しにした外部配線をクリップ（特に断片H₁）と基板との間に挟み込む方法、②長めのクリップを用い、E

C Dからはみ出したクリップに、刺き出しにした外部配線の先端を差入れた後、クリップを押しつぶす方法、③クリップの長さ方向の途中又は末端に第12図に示すように例えば断面がほぼ逆「J」の字形の圧着片H₁を設け、これの間に刺き出しにした外部配線（L₁）の先端を圧着する方法などが挙げられる。尚、圧着片H₁は、断片H₁の一部を折り曲げて作成してもよい。

外部配線のクリップへの接続時期は、接続がハンド付けの場合、ECDに取りつける前に行なうことが好ましい。そうすれば、ECDがハンド付けの熱を受けず、熱による損傷の危険がなくなる。

外部配線とクリップとの接続部は、物理的、化学的に弱いので、封止することが好ましい。この封止は、ECDの封止と同時に行なうと、別の封止工程が不要になるので特に好ましい。

一方、本発明に於けるECDの積層構造は、特にどれと限定されるものではないが、固体型ECDの構造としては、例えば①電極層/E C層/イオン導電層/電極層のような4層構造、②電極層

／還元着色型EC層／イオン導電層／可逆的電解酸化層ないし酸化着色型EC層／電極層のような5層構造があげられる。

透明電極の材料としては、例えば SnO_2 、 In_2O_3 、ITOなどが使用される。このような電極層は、一般には真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどの真空薄膜形成技術で形成される。(還元着色性)EC層としては一般に WO_3 、 MoO_3 などが使用される。

イオン導電層としては、例えば酸化ケイ素、酸化タンタル、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ランタン、フッ化マグネシウムなどが使用される。これらの物質薄膜は製造方法により電子に対して絶縁体であるが、プロトン(H^+)およびヒドロキシイオン(OH^-)に対しては良導体となる。EC層の着色消色反応にはカチオンが必要とされ、 H^+ イオンや Li^+ イオンをEC層その他に含有させる必要がある。 H^+ イオンは初めからイオンである必要はなく、電圧が印加されたと

きに H^+ イオンが生じればよく、従って H^+ イオンの代わりに水を含有させてもよい。この水は非常に少なくても十分であり、しばしば、大気中から自然に侵入する水分でも着消色する。

EC層とイオン導電層とは、どちらを上にしても下にしてもよい。さらにEC層に対して間にイオン導電層を挟んで可逆的電解酸化層(ないし酸化着色型EC層)又は触媒層を配設してもよい。このような層としては、例えば酸化ないし水酸化イリジウム、同じくニッケル、同じくクロム、同じくバナジウム、同じくルテニウム、同じくロジウムなどがあげられる。これらの物質は、イオン導電層又は透明電極中に分散されていても良いし、それらを分散していてもよい。不透明な電極層は、反射層と兼用していてもよく、例えば金、銀、アルミニウム、クロム、スズ、亜鉛、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、ステンレスなどの金属が使用される。

以下、第1～3図を引用して本発明を実施例に

より詳細に説明する。

(実施例)

矩形のガラス基板(S)の表面全体にITO電極層を形成し、次にフォトリソグラフィまたはレーザーカッティングにより上部電極(A)用の取出し部(F)と、下部電極(B)との間に溝を形成した。取出し部(F)とそれより隔離した矩形の下部電極(B)とそれに連続して続く下部電極の取出し部(B₁)を形成した(第2～3図参照)。尚、ITOをマスク蒸着することにより直接にこれらのパターンを形成してもよい。

次に酸化イリジウムと酸化スズとの混合物からなる可逆的電解酸化層(C)、酸化タンタル層(D)及び酸化タングステン層(E)を順に形成した。次に上部電極(A)としてA₁を蒸着し、この時A₁は既に基板(S)上に形成された取出し部(F)と一端が接触するように形成した。

予めリン青銅製の導電性クリップ(H)を2本用意し、これにそれぞれ外部配線(L₁)又は(L₂)をハンダ付け又は導電性接着剤にて接続

した。

このクリップ(H)を基板の短辺側にそれぞれ装着し、これによりクリップの断片H₁が取出し部(F)、(B₁)を圧着するようにした。

尚、この導電性クリップ(H)の形状及び寸法は、封止用ガラス板(G)の位置決めとECD周辺の非表示部のマスキングができるように設定してある。

最後にエポキシ樹脂封止材(R)を多めに塗布した封止用ガラス板(G)をECDの上に重ね合わせ、対向する2本のクリップの間にガラス板(G)を納めた。2本のクリップの間隔とガラス板(G)の長さをほぼ一致させてあるので、クリップの間にガラス板(G)を納めることでガラス板(G)の位置決めは、容易にかつ素早くできた。

封止材(R)が硬化するまで放置すると、余分の封止材(R)が取出し部、クリップの一部、外部配線接続部を覆い、かつ基板(S)とクリップとの隙間を埋め、それらを封止した。これによりクリップは基板に確固として接合され、外すこと

はできなかった。

こうして、本実施例のECDを作製した。このECDの垂直断面を第1図に示す。この図は、一部をデホルメしてあり、正確な寸法比を有しない。

このECDに駆動電源(Su)から着色電圧(+1.35V)を印加すると、基板(S)側から入射させた波長633nmの光(L)に対し、反射率が15%に減少し(10秒後)、この反射率は電圧印加を止めても、しばらく保たれた。今度は消色電圧(-1.35V)を印加すると、同じく反射率は65%に回復した(10秒後)。

従って、本実施例のECDは、自動車その他の防眩ミラーとして有用で、後ろから接近する自動車の強いライトがミラーに当たったとき、電圧を印加して反射率を落とせば、ドライバーは眩しくなくなる。

尚、この実施例では、上部電極、下部電極とも取出し部は基板の短辺側にそれぞれ1ヵ所設けたが、端部にも取出し部を設け、両方から電荷を供給してもよい。この場合には、一方の電極の取

出し部を基板の両短辺側に設け、他方の電極の取出し部を基板の両長辺側に設け、クリップは基板の4辺全部に設けることになる。

(発明の効果)

以上の通り、本発明によれば、ECDの電極の取出し部に予め導電性クリップを取り付け、これを介して外部配線を接続するので、(i)ECDの応答性が良好になり、着色・消色ムラを生ぜず、(ii)外部配線の接続作業性が良好になり、(iii)温水浸漬試験に供しても基板から取出し部が剥離したり外部配線との接続部が剥離することもなくなり、ECDの信頼性が向上する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例1にかかるECDの概略垂直断面図である。

第2図は、前記実施例1にかかる電極の形成された基板(S)の概略平面図である。

第3図は、第2図の矢視断面図である。

(主要部分の符号の説明)

S	基板
A	上部電極
B	下部電極
B ₁	下部電極の取出し部
E	還元着色性EC層又はWO ₃ 層
F	上部電極の取出し部
H	導電性クリップ
G	封止用ガラス板
R	封止材
L ₁ 、L ₂	外部配線

第4図は、従来のECDの概略垂直断面図である。

第5図は、導電性クリップの一例を示す斜視図である。

第6図は、第5図の導電性クリップの断面図である。

第7図は、基板の一例を示す平面図である。

第8図は、基板の一例を示す平面図である。

第9図は、第1図よりも実際に近い寸法比で表した本発明のECDの一例を示す概略断面図である。

第10図は、他の例の導電性クリップの断面図である。

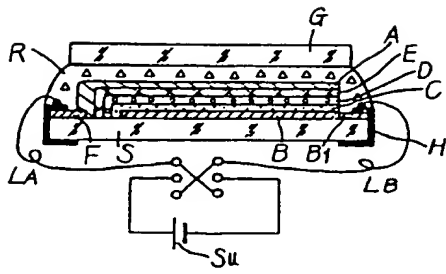
第11図は、基板と導電性クリップとの隙間に封止材が進入した様子を示す説明図である。

第12図は、更に別の例の導電性クリップの断面図である。

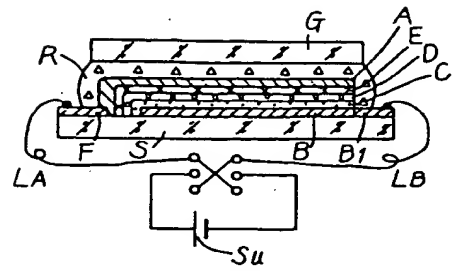
出願人 日本光学工業株式会社

代理人 弁理士 渡辺隆男

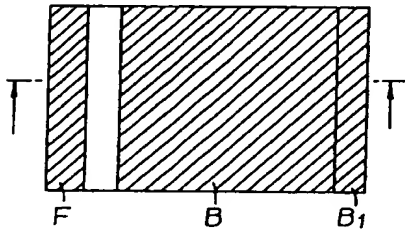
Best Available Copy



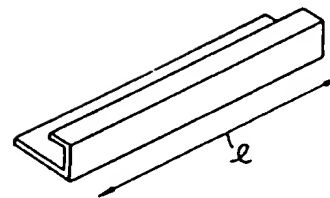
第 1 図



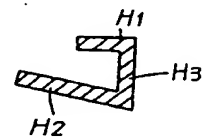
第 4 図



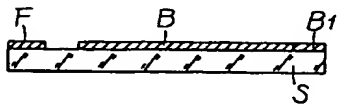
第 2 図



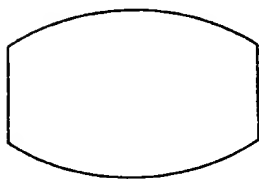
第 5 図



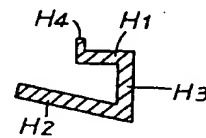
第 6 図



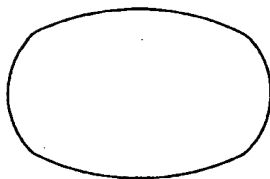
第 3 図



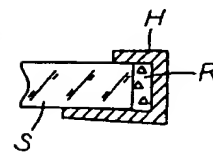
第 7 図



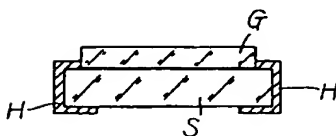
第 10 図



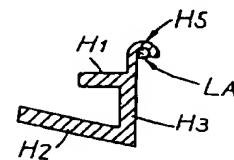
第 8 図



第 11 図



第 9 図



第 12 図